

PCT

WORLD ORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :
C23C 30/00, 4/10, 14/08

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/26110

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum: 18. Juni 1998 (18.06.98)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE97/02769

(22) Internationales Anmeldedatum: 26. November 1997
(26.11.97)

(30) Prioritätsdaten:
196 51 273.5 10. Dezember 1996 (10.12.96) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SIEMENS
AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2,
D-80333 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BEELE, Wolfram [DE/DE];
An der Schinnenburg 28, D-40883 Ratingen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, RU, US, europäisches Patent
(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen
Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen
eintreffen.

(54) Title: HOT-GAS EXPOSABLE PRODUCT FITTED WITH A HEAT-INSULATING LAYER AND A METHOD FOR THE
PRODUCTION THEREOF

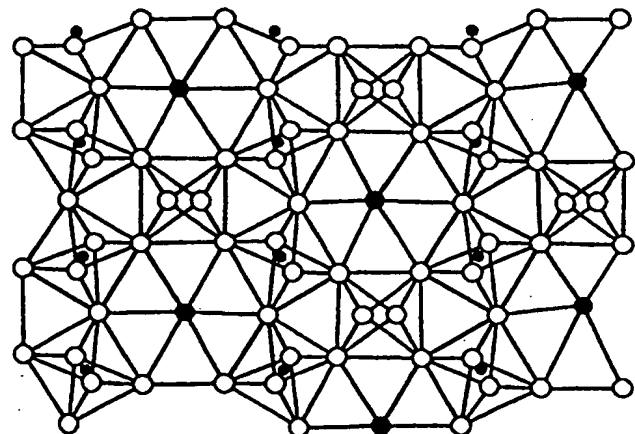
(54) Bezeichnung: ERZEUGNIS, WELCHES EINEM HEISSEN GAS AUSSETZBAR IST, MIT EINER WÄRMEDÄMMSCHICHT
SOWIE VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG

(57) Abstract

The invention relates to components for hot gas ducts
(turbine buckets, heat shields, etc.), having a metal base
body (1) made of a superalloy based on nickel, cobalt or
iron. An adhesive layer (2) also acts as an aluminum
oxide/chrome former. The heat insulating layer (4) consists
of a ternary or pseudo-ternary oxide with a pyrochlore or
perovskite structure. Said oxide is phase-stable between
room temperature and melting temperature even without
any phase stabilizers. The invention also relates to an
atmospheric plasma injection method or an electron beam
PVD method for the production of such components.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft Bauteile für Heißgaskanäle
(Turbinenschaufeln, Hitzeschilde etc.), die einen
metallischen Grundkörper (1) aus einer Nickel-,
Kobalt- oder Eisen-Basis-Superlegierung haben. Eine
Haftvermittlerschicht (2) wirkt auch als Aluminium-
oxid-/Chrombildner. Eine Wärmedämmschicht (4)
besteht aus einem ternären oder pseudoternären Oxid mit
Pyrochlor- oder Perovskit-Struktur. Dieses Oxid ist zwischen Raumtemperatur und Schmelztemperatur auch ohne Phasenstabilisator
phasenstabil. Des weiteren betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung solcher Bauteile durch atmosphärisches Plasmaspritzen oder
Electron-Beam-PVD-Verfahren.



A B O
• ● ○

BEST AVAILABLE COPY

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|-----------------------------|----|-----------------------------|----|------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidshan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | | Republik Mazedonien | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | ML | Mali | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MN | Mongolei | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MR | Mauretanien | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MW | Malawi | US | Vereinigte Staaten von |
| CA | Kanada | IT | Italien | MX | Mexiko | | Amerika |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CM | Kamerun | | Korea | PL | Polen | | |
| CN | China | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CU | Kuba | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CZ | Tschechische Republik | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| DE | Deutschland | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DK | Dänemark | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| EE | Estland | LR | Liberia | SG | Singapur | | |

Beschreibung

Erzeugnis, welches einem heißen Gas aussetzbar ist, mit einer Wärmedämmschicht sowie Verfahren zur Herstellung

5

Gegenstand der Erfindung ist ein keramikbeschichtetes Erzeugnis, insbesondere ein Bauteil, für die Verwendung in einem Heißgaskanal, insbesondere in Industriegasturbinen. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines Erzeugnisses mit einer Wärmedämmschicht.

10

Solch ein Erzeugnis weist einen Grundkörper mit einer Metalllegierung auf der Basis von Nickel, Kobalt oder Eisen auf. Derartige Erzeugnisse dienen vor allem als Bauteil einer Gasturbine, insbesondere als Gasturbinenschaufeln oder Hitze-
15 schilde. Die Bauteile sind einem Heißgasstrom von aggressiven Verbrennungsgasen ausgesetzt. Daher müssen sie hohen thermischen Belastungen stand halten können. Des weiteren ist es erforderlich, daß diese Bauteile oxidations- und korrosionsbeständig sind. Vor allem an bewegliche Bauteile, z.B.
20 Gasturbinenschaufeln, aber auch an statische Bauteile sind fernerhin mechanische Anforderungen zu stellen. Die Leistung und der Wirkungsgrad einer Gasturbine, in der heißgasbelastbare Bauteile Verwendung finden, steigen mit zunehmender Betriebstemperatur. Um einen hohen Wirkungsgrad und eine hohe
25 Leistung zu erzielen, werden durch die hohen Temperaturen besonders belastete Komponenten der Gasturbinen mit einem keramischen Werkstoff beschichtet. Dieser wirkt als Wärmedämmschicht zwischen dem Heißgasstrom und dem metallischen
30 Substrat.

35

Vor dem aggressiven Heißgasstrom wird der metallische Grundkörper durch Beschichtungen geschützt. Dabei weisen moderne Bauteile zumeist mehrere Beschichtungen auf, die jeweils spezifische Aufgaben erfüllen. Es liegt somit ein Mehrschichtsystem vor.

Da Leistung und Wirkungsgrad von Gasturbinen mit zunehmender Betriebstemperatur steigen, wurde immer wieder versucht, durch Verbesserung des Beschichtungssystems eine höhere Leistungsfähigkeit von Gasturbinen zu erzielen.

5

Ein erster Verbesserungsansatz besteht in der Optimierung der Haftschrift. In der US-PS 4,321,310 ist angegeben, eine MCrAlY-Haftschrift so aufzubringen, daß sie eine geringe Oberflächenrauigkeit aufweist. Darauf bildet sich sodann
10 eine Schicht aus Aluminiumoxid. Dadurch soll eine wesentliche Verbesserung der Haftung der Wärmedämmschicht erreicht werden.

Die US-PS 4,880,614 gibt an, zwischen die Haftschrift aus
15 MCrAlY und den metallischen Grundkörper eine hochreine Aluminiumschicht einzubringen. Dieses Aluminium dient zur Bildung einer dichten Al_2O_3 -Schicht auf der Haftschrift. Durch diese Maßnahme soll die Lebensdauer der beschichteten Bauteile erhöht werden.

20

In der US-PS 5,238,752 wird eine Haftschrift aus Nickelaluminiden oder Platinaluminiden angegeben. Auf dieser Haftschrift entsteht eine Schicht aus Aluminiumoxid. Hierauf wird die Wärmedämmschicht aufgebracht.

25

In der US-PS 5,262,245 ist beschrieben, daß sich die Aluminiumoxidschicht als Oxidationsschicht aus dem Werkstoff des Grundkörpers bildet. Der Grundkörper weist dazu eine Nickelbasis-Legierung auf, die stark oxidbildende Legierungsbestandteile aufweist.
30

In der US-PS 4,676,994 ist angegeben, auf einen Grundkörper eine Aluminiumoxid bildende Schicht aufzutragen. An der Oberfläche dieser Schicht bildet sich Aluminiumoxid. Hierauf wird
35 eine dichte keramische Schicht aufgedampft. Diese keramische Schicht besteht aus einem dichten unterstöchiometrischen keramischen Material. Sie kann ein Oxid, Nitrid, Carbid, Borid,

Silizid oder ein anderes refraktärkeramisches Material sein. Auf diese keramische Schicht wird eine Wärmedämmschicht aufgebracht.

- 5 Der ganz überwiegende Teil der obigen US-Patentschriften gibt an, daß die Wärmedämmschicht eine kolumnare Mikrostruktur aufweist. Dabei stehen die Kristallitsäulen der kolumnaren Mikrostruktur senkrecht zur Oberfläche des Grundkörpers. Als keramischer Werkstoff wird stabilisiertes Zirkonoxid ange-
10 ben. Als Stabilisator kommen in Betracht Kalziumoxid, Magnesiumoxid, Ceroxid und bevorzugt Yttriumoxid. Der Stabilisator ist erforderlich, um eine Phasenumwandlung von der kubischen in die tetragonale und schließlich monokline Kristallstruktur zu verhindern. Stabilisiert wird im wesentlichen die tetrago-
15 nale Phase zu etwa 90 %.

In der US-PS 4,321,311 sind voluminöse Fehlstellen in der Wärmedämmschicht vorgesehen, um Spannungen abzubauen, die in der Wärmedämmschicht bei Temperaturänderungen dadurch entste-
20 hen, daß Grundkörper und Wärmedämmschicht unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten aufweisen. Die Wärmedämmschicht weist einen kolumnaren Aufbau auf, wobei zwischen den einzelnen Säulen der Beschichtung aus Yttriumoxid stabilisiertem Zirkoniumoxid Lücken bestehen sollen.

25

Einen anderen Vorschlag zur Lösung des Spannungsproblems bei Temperaturwechsel ist in der US-PS 5,236,787 angegeben. Hierin wird zwischen dem Grundkörper und der Wärmedämmschicht eine Zwischenschicht eingebracht, die aus einer Metall-Kera-
30 mik-Mischung besteht. Dabei soll der metallische Anteil dieser Zwischenschicht zum Grundkörper hin zunehmen und zur Wärmedämmschicht abnehmen. Umgekehrt soll der keramische Anteil in Nähe des Grundkörpers niedrig, in Nähe der Wärmedämm-
schicht hoch sein. Als Wärmedämmschicht wird ein Yttriumoxid
35 stabilisiertes Zirkonoxid mit Anteilen von Ceroxid vorgeschlagen. Die Wärmedämmschichten werden durch Plasmaspritzen

oder PVD-Prozesse auf den Grundkörper abgeschieden. Der Anteil des Yttriumoxid-Stabilisators beträgt 8 bis 20 Gew.-%.

5 In der US-PS 4,764,341 ist das Anbinden einer dünnen Metallschicht auf einer Keramik beschrieben. Für die Metallschicht werden Nickel, Kobalt, Kupfer, sowie Legierungen dieser Metalle verwendet. Zur Anbindung der Metallschicht an das keramische Substrat wird auf das keramische Substrat ein Zwischenoxid wie Aluminiumoxid, Chromoxid, Titanoxid oder Zirkonoxid, aufgebracht, welches bei einer hinreichend hohen
10 Temperatur durch Oxidation ein ternäres Oxid unter Einbeziehung eines Elementes der metallischen Beschichtung bildet.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Erzeugnis mit einer Wärmedämmschicht anzugeben, das einem heißen Gas aussetzbar ist.
15 Eine weitere Aufgabe besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung eines Erzeugnisses mit einer Wärmedämmschicht anzugeben.

20 Die Erfindung geht von der Erkenntnis aus, daß bisherige Wärmedämmschicht-Werkstoffe vorwiegend pseudobinäre Keramiken aufweisen. Darunter sind solche Keramikwerkstoff zu verstehen, deren allgemeine Strukturformel mit AB_2 oder A_2B_3 angegeben werden kann. Am vorteilhaftesten erwies sich hierbei
25 ein Werkstoff auf Zirkonoxid-Basis. Jedoch zeigt Zirkonoxid bereits ab 900 °C Alterungserscheinungen. Diese werden dadurch hervorgerufen, daß die Zirkonoxidwärmedämmschicht sintert. Hierdurch werden in zunehmendem Maße die Poren und voluminösen Fehlstellen in der Wärmedämmschicht abgebaut. Die
30 infolge der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Wärmedämmschicht-Werkstoff und Grundkörper-Werkstoff hervorgerufenen Spannungen können somit zunehmend schlechter abgebaut werden. Verstärkt wird dieser Sintervorgang durch Werkstoffverunreinigungen. Eine weitere Verstärkung erfährt er durch Wechselwirkung der Wärmedämmschicht mit
35 Heißgasbestandteilen, mit Grundkörperwerkstoffen und dem Haftschtwerkstoff. Vor allem das als Stabilisator einge-

setzte Yttriumoxid fördert die Alterung. Da eine lange Betriebsdauer von Gasturbinen im Vollastbetrieb von z.B. 10.000 Stunden wünschenswert ist, ist die zulässige Oberflächentemperatur von Bauteilen mit Zirkonoxidwärmedämmschichten auf 1250 °C beschränkt. Durch diese maximal zulässige Oberflächentemperatur werden Leistung und Wirkungsgrad von Gasturbinen festgelegt und begrenzt.

Erfindungsgemäß weist das Erzeugnis eine Wärmedämmschicht mit einer Keramik mit einem ternären oder pseudo-ternären Oxid auf. Vorzugsweise hat das Oxid eine Pyrochlor- oder Perowskit-Struktur. Der Werkstoff der Wärmedämmschicht weist bevorzugt von Raumtemperatur bis zur Schmelztemperatur keine Phasenumwandlung auf. Die Zugabe eines Stabilisators ist dann nicht erforderlich. Die Schmelztemperatur hängt von der jeweiligen chemischen Verbindung ab. Sie beträgt vorzugsweise über 2150 °C liegen.

Vorzugsweise ist zwischen dem Grundkörper und der Wärmedämmschicht eine Anbindungsschicht mit einem Anbindungsoxid angeordnet. Diese Schicht kann beispielsweise durch Aufbringen eines Oxides erzeugt werden. Bevorzugt bildet sich allerdings die Anbindungsschicht durch Oxidation einer Haftvermittlerschicht, welche Haftvermittlerschicht zwischen der Wärmedämmschicht und dem Grundkörper angeordnet ist. Die Oxidation der Haftvermittlerschicht kann bereits vor Aufbringen der Wärmedämmschicht oder aber auch während eines Einsatzes des Erzeugnisses in einer Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre erfolgen. Die Haftvermittlerschicht weist hierbei bevorzugt ein Oxid bildendes metallisches Element auf. Es ist ebenfalls möglich, daß die Anbindungsschicht unmittelbar durch eine Oxidation der Legierung des metallischen Grundkörpers gebildet wird. Hierzu weist die Legierung des Grundkörpers ein entsprechendes metallisches Element auf. Das Anbindungsoxid ist vorzugsweise Chromoxid und/oder Aluminiumoxid.

Das Erzeugnis ist vorzugsweise ein Bauteil einer thermischen Maschine, wie beispielsweise eine Gasturbinenschaufel, eine Hitzeschildkomponente einer Brennkammer einer Gasturbine oder ein Bauteil eines Verbrennungsmotors. Die Bauteile der Gasturbine, z.B. Turbinenschaufeln oder Hitzeschilde, weisen dabei bevorzugt einen Grundkörper auf, der aus einer Superlegierung auf Nickel-, Chrom- oder Eisenbasis besteht. Auf diesem Grundkörper befindet sich insbesondere eine MCrAlY-Haftvermittlerschicht. Sie dient auch als Oxidationsschutzschicht, da an Luft oder praktisch jeder anderen sauerstoffhaltigen Umgebung (spätestens also beim Einsatz des Bauteils) ein Teil des Aluminiums und/oder Chroms in Oxid überführt wird. Auf dieser Haftvermittlerschicht befindet sich die Wärmedämmschicht. Sie besteht aus einem ternären oder pseudoternären Oxid. Dieses weist vorzugsweise eine Pyrochlor- oder Perowskit-Struktur auf. Unter einem ternären Oxid wird dabei eine Substanz verstanden, die aus Atomen von drei verschiedenen chemischen Elementen besteht. Unter einem pseudoternären Oxid wird eine Substanz verstanden, die an sich Atome von mehr als drei verschiedenen chemischen Elementen aufweist, diese Atome aber nur zu drei unterschiedlichen Elementgruppen gehören, wobei die Atome der einzelnen Elemente in jeweils einer der drei unterschiedlichen Elementgruppen in kristallographischer Hinsicht gleichwirkend sind.

Diese keramischen Substanzen zeigen eine für Wärmedämmschichten zu fordernde niedrige Wärmeleitfähigkeit. Die Wärmeleitfähigkeit ist insbesondere bei höheren Temperaturen mit der von Zirkonoxid vergleichbar. Des weiteren haben die keramischen Substanzen der Wärmedämmschicht einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, der mit dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Grundkörperwerkstoffs kompatibel ist. Der Wärmeausdehnungskoeffizient liegt bei ca. $9 \cdot 10^{-6}/K$. Die ternären Oxide aufweisenden keramischen Substanzen der Wärmedämmschicht sind vorzugsweise zwischen Raumtemperatur und Schmelztemperatur phasenstabil. Damit erübrigt sich ein Stabilisator, der die Alterungseigenschaft fördert. Des weiteren

ist gewährleistet, daß sie mittels der Haftvermittlungsschicht aus MCrAlY stabil auf dem Grundkörper haften. Weiterhin ist hervorzuheben, daß die Abdampfraten der keramischen Substanzen der Wärmedämmschicht sehr gering sind. Größenordnungsmäßig beträgt z.B. die Abdampftrate von Lanthanhafnat 0,4 μm pro 1000 Stunden bei 1600 °C.

Erfindungsgemäß wird die auf ein Verfahren zur Aufbringung von Wärmedämmschichten gerichtete Aufgabe gelöst, indem die Beschichtung mit einem ternären Oxid, insbesondere eine Pyrochlor- und Perowskit-Keramik durch atmosphärisches Plasmaspritzen oder ein PVD-Verfahren, z.B. ein EB-PVD (Electron Beam Physical Vapor Deposition)-Verfahren, erfolgt. Bei beiden Verfahren läßt sich mit geeigneter Wahl der Verfahrensparmeter eine Schicht mit gewünschter Porosität erzeugen. Es kann auch eine kolumnare Mikrostruktur erzeugt werden. Es ist dabei nicht notwendig erforderlich, daß das zur Beschichtung dienende Ausgangsmaterial bereits von gleicher chemischer und kristallographischer Beschaffenheit ist, wie das Material der fertigen Beschichtung. Vor allem bei Lanthanhafnat ist es möglich, für das Ausgangsmaterial des Beschichtungsverfahrens eine Pulvermischung einzusetzen, die aus zwei binären Oxiden besteht. Das Massenverhältnis der beiden Pulver entspricht dabei der stöchiometrischen Zusammensetzung der alsdann durch das Beschichtungsverfahren gebildeten Wärmedämmschicht auf dem Bauteil. Beispielsweise kann man eine Wärmedämmschicht aus Lanthanhafnat dadurch erzeugen, daß in einem EB-PVD-Prozeß als Ausgangsmaterial eine Mischung von Hafniumoxid und Lanthanoxid eingesetzt wird. Hierbei beträgt dann das molare Verhältnis von Hafniumoxid zu Lanthanoxid 1,29.

Nachfolgend werden keramische Substanzen mit einem ternären oder pseudoternären Oxid für die Wärmedämmschicht, insbesondere mit einer Pyrochlor- oder Perowskit-Struktur, anhand eines Ausführungsbeispiels näher beschrieben. Es zeigen:

FIG 1 eine Draufsicht auf eine Ebene der Pyrochlor-Struktur;

FIG 2 einen Ausschnitt aus der Elementarzelle einer Pyrochlor-Struktur;

5 FIG 3 eine Einheitszelle der Perowskit-Struktur;

FIG 4 eine Einheitszelle der Perowskit-Struktur, wobei diese gegenüber der aus Fig. 1 um $1/2$, $1/2$, $1/2$ verschoben ist;

10

FIG 5 einen Querschnitt durch einen Ausschnitt einer Turbinenschaufel.

Bei einer Wärmedämmschicht aus einer keramischen Substanz eines ternären Oxids mit Pyrochlorstruktur weist die Kristallstruktur 88 Atome pro Elementarzelle auf. Die allgemeine chemische Strukturformel solcher ternärer Oxide lautet $A_2B_2O_7$. Dabei handelt es sich bei "A" und "B" um Metallionen. "O" steht für Sauerstoff.

20

Die Pyrochlor-Struktur wird nachfolgend beschrieben (Figur 1). Die relativ kleineren B-Kationen koordinieren sich mit Sauerstoffatomen in Form eines Oktaeders. Diese Oktaeder bilden ein dreidimensionales Netzwerk, bei dem die benachbarten Oktaeder sich jeweils ein Sauerstoffatom teilen. Die relativ größeren A-Kationen befinden sich dabei in einem hexagonalen Ring, der von den Sauerstoffatomen der Koordinierungsoktaeder der B-Kationen gebildet wird. Senkrecht zur Ringfläche befinden sich über und unter dem jeweiligen A-Kation ein Sauerstoffatom. Seine Bindungslänge ist dabei etwas kürzer als die Bindungslänge zu den Sauerstoffatomen des Rings. Somit koordiniert sich ein A-Kation mit Sauerstoff in Form einer hexagonalen Bi-Pyramide. Eine andere Beschreibung der Pyrochlor-Struktur (Figur 2) gibt an, daß die Struktur zusammengesetzt ist aus zwei Typen von Koordinationspolyedern der Kationen. Dabei koordinieren das relativ kleinere B-Kation sechs äquidistante Sauerstoffatome in Form von trigonalen Antiperismen.

Das größere A-Kation wird durch sechs äquidistante Sauerstoffatome koordiniert und zwei weitere Sauerstoffatome mit etwas kürzerer Bindungslänge. Diese acht Sauerstoffatome bilden einen verdrehten Kubus um das A-Kation.

5

Schwierigkeiten, die Struktur zu beschreiben, treten insbesondere deshalb auf, weil bei verschiedenen Bindungslängen zwischen den Kationen und Sauerstoffatomen - je nachdem welche chemischen Elemente konkret für die A- und B-Kationen vorliegen - die Koordinationspolyeder verzerrt werden. Es erscheint daher so, daß pulverdiffraktometrische Messungen keine sicheren Schlüsse auf die gegenseitige Koordination der verschiedenen Atome zulassen. Insoweit ist es erforderlich und zur Kennzeichnung der Pyrochlorstruktur hinreichend, diese über die 2θ -Werte aus der pulverdiffraktometrischen Messung zu charakterisieren. In der folgenden Tabelle sind die 2θ -Werte der für Pyrochlor charakteristischen Intensitäten und die zugehörigen hkl-Werte aufgeführt.

| | | |
|----|-----------|---------|
| 20 | 2θ | hkl |
| | 29.2 | 111 |
| | 33.2 | 200 |
| | 47.8 | 220 |
| | 56.7 | 311 |
| 25 | 59.4 | 222 |
| | 69.8 | 400 |
| | 77.2 | 331 |
| | 79.6 | 420 |
| | 89.0 | 511/311 |

30

Aufgrund von Verunreinigungen des Untersuchungspulvers kann es zu geringfügigen Abweichungen von den 2θ -Werten im Bereich der ersten Dezimalstelle kommen. Bei der pulverdiffraktometrischen Messung können auch systematische Fehler auftreten. Diese können sich grundsätzlich in zwei Arten auf die gemessenen 2θ -Werte auswirken: Zum einen können sich die gemessenen 2θ -Werte insgesamt zu größeren oder zu kleineren 2θ -Wer-

35

ten hin verschoben. Hierbei bleibt jedoch der Abstand zwischen zwei benachbarten 2θ -Werten gleich. Zum anderen kann es vorkommen, daß die Intensitäten insgesamt gestreckt oder gestaucht auf der 2θ -Skala erscheinen. Dann ist aber das Verhältnis der Abstände benachbarter 2θ -Werte bei der gemessenen Probe gleich dem Verhältnis der entsprechenden Abstände benachbarter 2θ -Werte der angegebenen Tabelle.

Die A- und B-Kationen in der allgemeinen chemischen Strukturformel stehen vorzugsweise für Selten-Erd-Metalle und Aluminium (allgemein: A^{3+} -Kationen) und Hafnium, Zirkon und Ce (allgemein: B^{4+} -Kationen).

Für eine Wärmedämmschicht mit einem ternären Oxid, insbesondere mit Pyrochlorstruktur, sind folgende Substanzen vorzugsweise geeignet: Lanthanhafnat ($La_2Hf_2O_7$), Lanthanzirkonat ($La_2Zr_2O_7$), Aluminiumhafnat ($Al_2Hf_2O_7$), Cerhafnat ($Ce_2Hf_2O_7$), Cerzirkonat ($Ce_2Zr_2O_7$), Aluminiumcerat ($Al_2Ce_2O_7$) und Lanthancerat ($La_2Ce_2O_7$) - Innerhalb der geeigneten Beschichtungswerkstoffe mit Pyrochlorstruktur sind auch pseudoternäre Oxide enthalten. Diese können beispielsweise die Strukturformel- $La_2(HfZr)O_7$ oder $(CeLa)Hf_2O_7$ aufweisen. Des weiteren kommen Verbindungen mit nicht ganzzahligen Indizes in Betracht, z.B. $La_2(Hf_{1,5}Zr_{0,5})O_7$. Es ist auch möglich, daß sowohl die A-Ionen als auch die B-Ionen gleichzeitig mehrere Elemente aufweisen.

Diese Verbindungen zeichnen sich dadurch aus, daß sie gegenüber den sie konstituierenden Elementen einen Löslichkeitsbereich von mehreren Mol-% aufzeigen. Dadurch wird die Bildung von Ausscheidungen bei dicht über- oder unterstöchiometrischer Zusammensetzung vermieden. Sie zeichnen sich des weiteren dadurch aus, daß sie über einen weiteren Temperaturbereich phasenstabil sind. Dies bedeutet, daß die Pyrochlorstruktur im für den Betrieb von Heißgaskanälen relevanten Temperaturbereich erhalten bleibt. So ändern $La_2Hf_2O_7$ und $La_2Zr_2O_7$ ihre Kristallstruktur erst oberhalb 1500 °C. Damit

erübrigt sich auch eine Beifügung von Stabilisator. Infolgedessen scheidet eine die Werkstoffalterung verstärkende Wirkung des Stabilisators aus. Die zulässige Betriebstemperatur kann folglich auf höhere Werte angehoben werden.

5

Die Beschichtungswerkstoffe mit Perowskitstruktur haben die allgemeine chemische Strukturformel ABO_3 . Verbindungen mit Perowskitstruktur unterscheiden sich von solchen mit Ilmenitstruktur, welche auch die allgemeine chemische Formel ABO_3 aufweisen, dadurch, daß die A-Ionen gegenüber den B-Ionen relativ kleiner sind. Die Perowskitstruktur ist kristallographisch hinreichend zuverlässig beschrieben. Sie ist wesentlich kleiner als die Pyrochlorstruktur. Die Perowskitstruktur weist vier Atome in der Elementarzelle auf. In Figur 3 ist eine Elementarzelle der Perowskitstruktur wiedergegeben. Figur 4 zeigt eine Elementarzelle der Perowskitstruktur, die gegenüber der Elementarzelle in Figur 3 um $1/2$, $1/2$, $1/2$ verschoben ist. Die kleineren A-Kationen sind als Vollkreise, die größeren B-Kationen als schraffierte Kreise und die Sauerstoffanionen als Hohlkreise dargestellt. Wie aus Figur 3 und 4 zu erkennen ist, handelt es sich bei Perowskit um eine kubische Struktur. Darin besetzen die größeren B-Ionen die Ecken des Elementarwürfels, die kleineren A-Ionen sein Zentrum und die O-Ionen seine Flächenmitten (Figur 4). Die Struktur läßt sich auch so beschreiben, daß die größeren B-Ionen und die O-Ionen zusammen eine kubisch dichteste Kugelpackung bilden, in der $1/4$ der oktaedrischen Lücken mit A-Ionen besetzt ist. Die B-Ionen werden von jeweils 12 O-Ionen in Form eines Kubo-Oktaeders koordiniert, den O-Ionen sind jeweils vier B-Ionen und zwei A-Ionen benachbart.

30

Als Material für Wärmedämmschichten werden bevorzugt die folgenden Verbindungen verwendet: Ytterbiumzirkonat ($YbZrO_3$), Ytterbiumhafnat ($YbHfO_3$), Calciumzirkonat ($CaZrO_3$) und Calciumhafnat ($CaHfO_3$). Besonders bevorzugt werden hierbei Ytterbiumzirkonat und Ytterbiumhafnat.

35

Auch bei Wärmedämmschichtwerkstoffen mit Perowskitstruktur ist es nicht erforderlich, daß alle Kationen der A- oder B-Gruppe dem gleichen Element angehören. So sind auch hier Verbindungen eines pseudoternären Oxides beispielsweise mit der Strukturformel $\text{Yb}(\text{Zr}_{0,5}\text{Hf}_{0,5})\text{O}_3$, etc. möglich.

Wie die Beschichtungswerkstoffe mit Pyrochlorstruktur zeigen auch die Werkstoffe mit Perowskitstruktur von Raumtemperatur bis zu hohen Temperaturwerten, wenn nicht bis zur Schmelztemperatur keine Phasenumwandlung. Aus diesem Grunde sind sie ähnlich vorteilhaft wie Beschichtungswerkstoffe mit Pyrochlorstruktur.

In Figur 5 ist ein Ausschnitt aus einer nicht näher dargestellten Gasturbinenschaufel oder einem Hitzeschildelement einer Brennkammer einer Gasturbine dargestellt. Auf einen Grundkörper 1, der aus einer Superlegierung, insbesondere auf Nickel-, Kobalt- oder Eisenbasis, besteht, ist eine Haftvermittlungsschicht 2 aufgebracht. Die Haftvermittlungsschicht 2 besteht aus einer Metall-Chrom-Aluminium-Yttrium- (MCrAlY)-Legierung. Die Haftvermittlungsschicht 2 dient dazu, die Haftung zwischen einer Wärmedämmschicht 4 und dem Grundkörper 1 zu gewährleisten. Das in der Haftvermittlungsschicht enthaltene Aluminium und/oder Chrom dient als Aluminiumoxid-/Chromoxidbildner. Es bildet eine Anbindungsschicht 3, insbesondere eine dichte Passivschicht, aus Aluminiumoxid bzw. Chromoxid, die als Sauerstoffbarriere den Grundkörper 1 vor Oxidation schützt. Die Wärmedämmschicht 4 wird auf den Grundkörper 1 bevorzugt durch atmosphärisches Plasmaspritzen oder durch ein PVD-Verfahren, z.B. EB-PVO-Verfahren, aufgebracht. Soweit atmosphärisches Plasmaspritzen als Auftragsverfahren eingesetzt wird, können die Verfahrensparameter so gewählt werden, daß sich in der Wärmedämmschicht 4 eine gewünschte Porosität einstellt. Mit einem EB-PVD-Verfahren läßt sich eine kolumnare Struktur der Wärmedämmschicht 4 erzeugen. Dabei stehen die Kristallitsäulen senkrecht zur Oberfläche des Grundkörpers 1. Die Wärmedämmschicht 4 besteht z.B. aus Lanthanhafnat. Die

Wärmedämmschicht 4 weist eine relativ lockere Mikrostruktur auf. Sie enthält Poren oder andere voluminöse Fehlstellen. Auch als kolumnare Mikrostruktur ist sie durch ein relativ lockeres Gefüge gekennzeichnet. Dieses lockere Gefüge weist
5 eine gewisse Erosionsanfälligkeit im Heißgasstrom auf. Als Schutz vor solchen Erosionserscheinungen kann die Oberfläche der Wärmedämmschicht 4 zu einer dichten und kompakten Schutzschicht 5 umgeschmolzen werden, wie hier dargestellt. Die Schutzschicht 5 kann beispielsweise durch Laserumschmelzen
10 erzeugt werden.

Es ist ebenfalls möglich, daß die Wärmedämmschicht 4 unmittelbar auf den Grundkörper 1 aufgebracht wird. In diesem Fall ist bereits die Legierung des Grundkörpers 1 so ausgebildet,
15 daß sie geeignet ist, ein Anbindungsoxid, z.B. Chromoxid und/oder Aluminiumoxid, zu bilden. Dieses Anbindungsoxid bildet dann die Anbindungsschicht 3.

Patentansprüche

1. Erzeugnis, welches einem heißen Gas aussetzbar ist, mit einem metallischen Grundkörper (1), an den eine keramische Wärmedämmschicht (4) angebunden ist, die mit einem ternären oder pseudoternären Oxid gebildet ist.
5
2. Erzeugnis nach Anspruch 1, bei dem zwischen Grundkörper (1) und Wärmedämmschicht (4) eine ein Anbindungsoxid aufweisende Anbindungsschicht (3) gebildet ist.
10
3. Erzeugnis nach Anspruch 1, das eine ein Anbindungsoxid bildende Haftvermittlerschicht (2) zwischen Grundkörper (1) und Wärmedämmschicht (4) aufweist.
15
4. Erzeugnis nach Anspruch 2 oder 3, bei dem das Anbindungsoxid Aluminiumoxid und/oder Chromoxid ist.
5. Erzeugnis nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Oxid eine Pyrochlor- oder Perowskit-Struktur aufweist.
20
6. Erzeugnis nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Oxid zwischen Raumtemperatur und einer maximal zulässigen Einsatztemperatur, die 1250 °C übersteigt, keine Phasenumwandlung erfährt.
25
7. Erzeugnis nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Oxid eine Schmelztemperatur oberhalb von 2150 °C besitzt.
8. Erzeugnis nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Oxid ein Metall-Hafnat, Metall-Zirkonat oder Metall-Cerat oder eine Mischform dieser Oxide ist.
30
9. Erzeugnis nach Anspruch 8, bei dem das Oxid Lanthanhafnat, Lanthanzirkonat, Aluminiumhafnat, Cerhafnat oder Cerzirkonat ist.
35

10. Erzeugnis nach Anspruch 8, bei dem das Oxid Ytterbiumzirkonat oder Ytterbiumhafnat ist.

5 11. Erzeugnis nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Wärmedämmschicht (4) Poren oder andere voluminöse Fehlstellen aufweist.

(07920) XMAJ8 30A9 2IHT

10 12. Erzeugnis nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Wärmedämmschicht (4) eine kolumnare Mikrostruktur aufweist, wobei die Achsenrichtung der Kristallite senkrecht auf der Oberfläche des Grundkörpers (1) steht.

15 13. Erzeugnis nach einem der vorhergehenden Ansprüche, welches ein heißgasbelastbares Bauteil einer Verbrennungsmaschine, insbesondere einer Gasturbine, ist.

20 14. Verfahren zur Herstellung eines heißgasbelastbaren Erzeugnisses mit einem metallischen Grundkörper (1), wobei eine keramische Wärmedämmschicht (4) mit einem ternären oder pseudoternären Oxid durch Plasmaspritzen oder ein PVD-Verfahren, insbesondere ein Elektronen-Strahl-PVD-Verfahren, auf den Grundkörper (1) aufgebracht wird.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

1/2

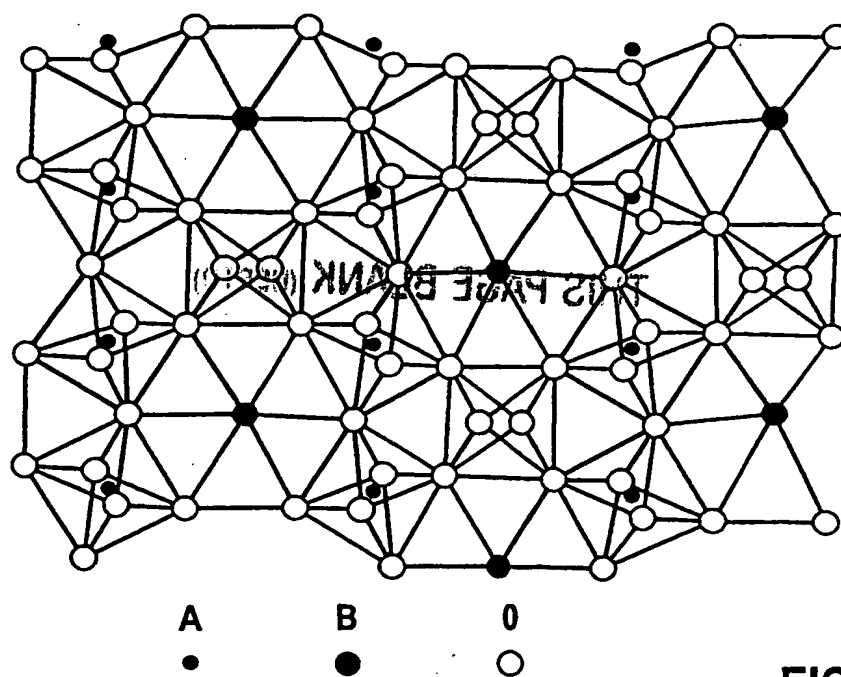


FIG 1

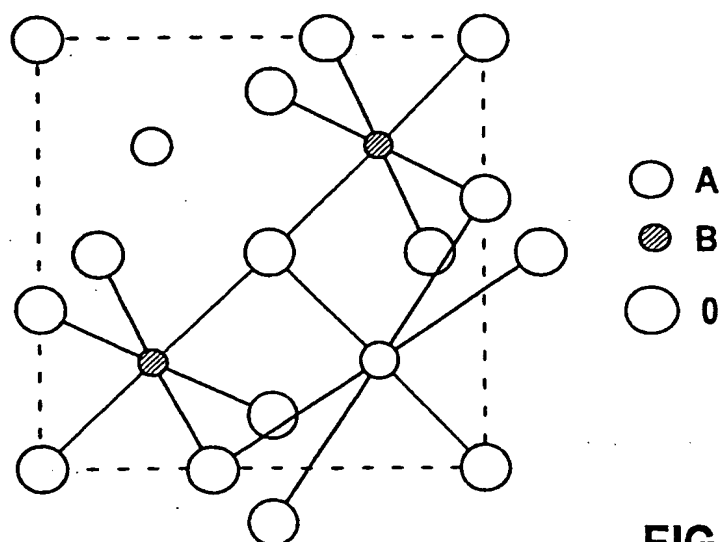


FIG 2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

2/2

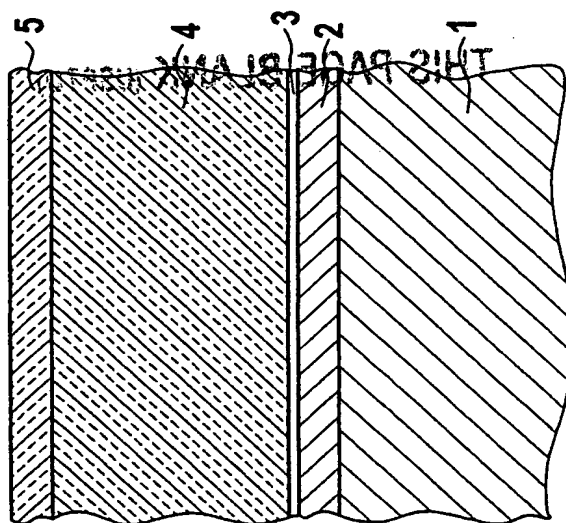


FIG 5

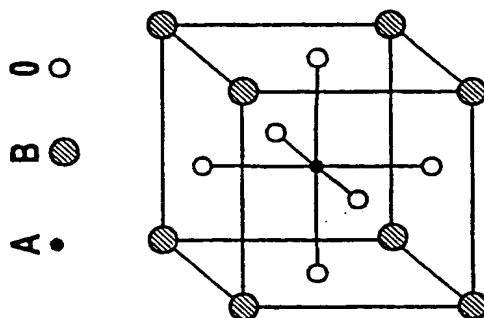


FIG 4

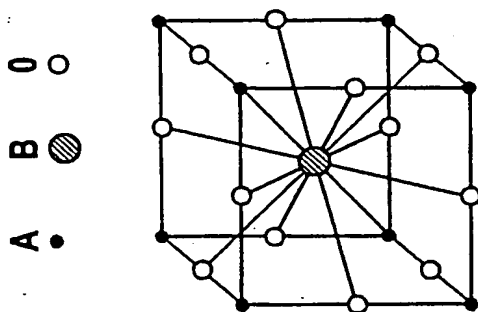


FIG 3

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 97/02769

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C23C30/00 C23C4/10 C23C14/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | US 4 971 839 A (ROHR JOSEF ET AL) 20 November 1990 see column 1, line 24-28 see column 3, line 55 - column 4, line 27 see column 5, line 20-22 --- | 1,5-7, 13,14 |
| X | US 4 880 614 A (STRANGMAN THOMAS E ET AL) 14 November 1989 see column 3, line 28 - column 4, line 5 see column 5, line 6-67 --- | 1-4,6-8, 11-14 |
| X | WO 96 31293 A (GEN ELECTRIC) 10 October 1996 see page 7, line 4-30 see page 8, line 19-24 see page 13, line 20-27 --- | 1,6-8, 13,14 |
| | -/- | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 March 1998

Date of mailing of the international search report

17. 04 98

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Joffreau, P-0

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 97/02769

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| X | US 5 223 045 A (PRICEMAN SEYMOUR) 29 June 1993 see column 2, line 38-68 see column 5, line 5-11 see column 5, line 47-54 --- | 1,3,6-8, 13,14 |
| X | SIVAKUMAR, R. ET AL: "On the development of plasma-sprayed thermal barrier coatings" OXID. MET. (1983), 20(3-4), 67-73 CODEN: OXMEAF;ISSN: 0030-770X, XP002060780 see page 68, paragraph 2; table I see page 70, paragraph 1 see table II --- | 1,3,6-8, 13 |
| X | EP 0 684 322 A (KAISUI KAGAKU KENKYUJO KK) 29 November 1995 see page 2, line 36-55 see page 5, line 4-13 --- | 1,6,7,14 |
| A | WO 96 34128 A (SIEMENS AG ;BEELE WOLFRAM (DE)) 31 October 1996 see page 11, line 6-28; figure 1 --- | 3,4, 11-14 |
| P,X | WO 97 01436 A (GEN ELECTRIC) 16 January 1997 see page 5, line 28 - page 6, line 2 see page 8, line 27-34 see page 9, line 24-29 ----- | 1,3,6-8, 13,14 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 97/02769

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|--|--|
| US 4971839 A | 20-11-90 | DE 3539029 A EP 0223083 A JP 62112788 A | 07-05-87 27-05-87 23-05-87 |
| US 4880614 A | 14-11-89 | EP 0366924 A US 5015502 A | 09-05-90 14-05-91 |
| WO 9631293 A | 10-10-96 | US 5660885 A DE 19680223 T | 26-08-97 05-06-97 |
| US 5223045 A | 29-06-93 | US 4889776 A CA 1306146 A DE 3888261 D DE 3888261 T EP 0304176 A US 4942732 A US 4927714 A | 26-12-89 11-08-92 14-04-94 16-06-94 22-02-89 24-07-90 22-05-90 |
| EP 0684322 A | 29-11-95 | JP 7316831 A US 5629251 A | 05-12-95 13-05-97 |
| WO 9634128 A | 31-10-96 | NONE | |
| WO 9701436 A | 16-01-97 | DE 19680503 T | 08-01-98 |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C23C30/00 C23C4/10 C23C14/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | US 4 971 839 A (ROHR JOSEF ET AL) 20. November 1990 siehe Spalte 1, Zeile 24-28 siehe Spalte 3, Zeile 55 - Spalte 4, Zeile 27 siehe Spalte 5, Zeile 20-22 --- | 1,5-7, 13,14 |
| X | US 4 880 614 A (STRANGMAN THOMAS E ET AL) 14. November 1989 siehe Spalte 3, Zeile 28 - Spalte 4, Zeile 5 siehe Spalte 5, Zeile 6-67 --- | 1-4,6-8, 11-14 |
| X | WO 96 31293 A (GEN ELECTRIC) 10. Oktober 1996 siehe Seite 7, Zeile 4-30 siehe Seite 8, Zeile 19-24 siehe Seite 13, Zeile 20-27 --- | 1,6-8, 13,14 |
| | -/- | |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- * "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- * "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- * "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- * "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- * "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

* "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

* "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31. März 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17. 04. 98

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan-2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Joffreau, P-0

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|--|--|--------------------|
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| X | US 5 223 045 A (PRICEMAN SEYMOUR) 29.Juni 1993 siehe Spalte 2, Zeile 38-68 siehe Spalte 5, Zeile 5-11 siehe Spalte 5, Zeile 47-54 --- | 1,3,6-8, 13,14 |
| X | SIVAKUMAR, R. ET AL: "On the development of plasma-sprayed thermal barrier coatings" OXID. MET. (1983), 20(3-4), 67-73 CODEN: OXMEAF;ISSN: 0030-770X, XP002060780 siehe Seite 68, Absatz 2; Tabelle I siehe Seite 70, Absatz 1 siehe Tabelle II --- | 1,3,6-8, 13 |
| X | EP 0 684 322 A (KAISUI KAGAKU KENKYUJO KK) 29.November 1995 siehe Seite 2, Zeile 36-55 siehe Seite 5, Zeile 4-13 --- | 1,6,7,14 |
| A | WO 96 34128 A (SIEMENS AG ;BEELE WOLFRAM (DE)) 31.Oktober 1996 siehe Seite 11, Zeile 6-28; Abbildung 1 --- | 3,4, 11-14 |
| P,X | WO 97 01436 A (GEN ELECTRIC) 16.Januar 1997 siehe Seite 5, Zeile 28 - Seite 6, Zeile 2 siehe Seite 8, Zeile 27-34 siehe Seite 9, Zeile 24-29 ----- | 1,3,6-8, 13,14 |

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONALER RESEARCHERBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 97/02769

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|--|--|
| US 4971839 A | 20-11-90 | DE 3539029 A EP 0223083 A JP 62112788 A | 07-05-87 27-05-87 23-05-87 |
| US 4880614 A | 14-11-89 | EP 0366924 A US 5015502 A | 09-05-90 14-05-91 |
| WO 9631293 A | 10-10-96 | US 5660885 A DE 19680223 T | 26-08-97 05-06-97 |
| US 5223045 A | 29-06-90 | DE 3888261 D EP 0304176 A US 4942732 A US 4927714 A | 26-12-89 11-08-92 14-04-94 16-06-94 22-02-89 24-07-90 22-05-90 |
| EP 0684322 A | 29-11-95 | JP 7316831 A US 5629251 A | 05-12-95 13-05-97 |
| WO 9634128 A | 31-10-96 | KEINE | |
| WO 9701436 A | 16-01-97 | DE 19680503 T | 08-01-98 |

THIS PAGE BLANK (USPTO)